



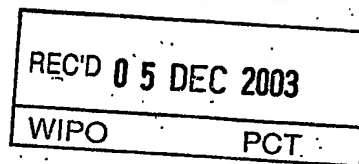
10/530141
PCT/EP 03/10988
EPO REC'D PCT/PTO 17-1 MAR 2005
PCT/EP 03/10988
20 NOV 2003

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

MI2002 A 002090



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

21 OTT. 2003

Per IL DIRIGENTE

Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano

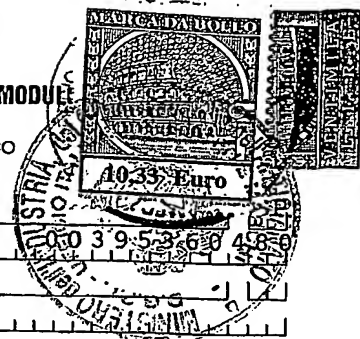
Best Available Copy

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione NUOVO PIGNONE HOLDING S.P.A.

Residenza FIRENZE

codice

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome TIBLIAS Renato Edoardo e altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.

via BORGONUOVO

n.

1

Città

MILANO

cap

20121

(prov) M

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

1

Città

cap

1

(prov) M

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

1

COMPOSIZIONE ACQUOSA PER LA RIMOZIONE CHIMICA DI RIPOSTI METALLICI PRESENTI
SULLE PALE DI TURBINE, E SUO USO

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

SI

NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

1) ANSELMI MARCO

3) STEFANELLI MARCO

2) BANDINI ALESSIO

4) KOOL LAWRENCE

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) 1

1

1

1

2) 1

1

1

1

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 118

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)....

Doc. 2) 2 PROV n. tav. 101

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) 0 RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) 0 RIS

designazione inventore

Doc. 5) 1 RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) 1 RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) 1

nominalivo completo del richiedente

8) allegati di versamento, totale Euro CENTOOTTANTOTTO/51

COMPILATO IL 10/10/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

I MANDATARI (firma per sé e per gli altri)

obbligatorio

CONTINUA SI/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002090

Reg. A.

codice 15

L'anno DUEMILADUE

TRE

del mese di

OTTOBRE

il(i) richiedente(i) sopradenotato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di 09 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopradenotato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL RAPPRESENTANTE PUR INFORMATO DEL CONTENUTO

DELLA CIRCOLARE N.423 DEL 01/03/2001 EFFETTUA IL DEPOSITO CON RISERVA
DI LETTERA DI INCARICO.

INDEPOSITANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002090 REG. ADATA DI DEPOSITO 03/10/2002
DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

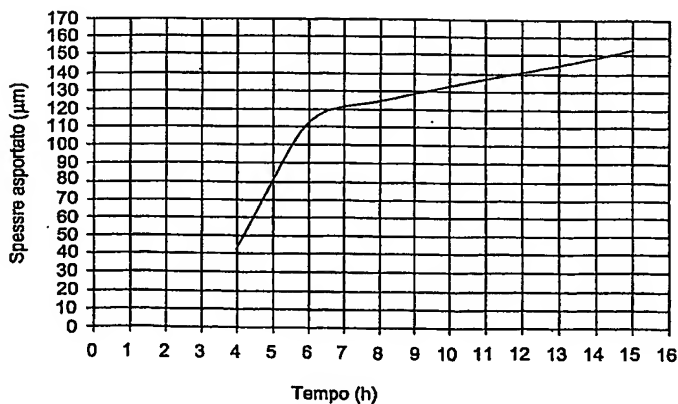
"Composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti
metallici presenti sulle pale di turbine, e suo uso".

L. RIASSUNTO

Una composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine, preferibilmente turbine a gas, comprende almeno l'acido esafluorosilicico e l'acido fosforico.



M. DISEGNO



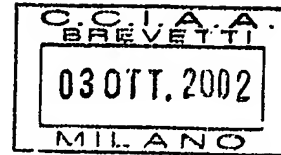
MI 2002A 002090

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: NUOVO PIGNONE HOLDING S.p.A.

di nazionalità: italiana

con sede in: FIRENZE FI



La presente invenzione si riferisce ad una composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine, ed al suo uso.

In particolare l'invenzione si riferisce ad una composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine a gas.

Per turbina a gas si intende il complesso di macchina termica rotativa che converte l'entalpia di un gas in lavoro utile, usando gas direttamente provenienti da una combustione e che eroga potenza meccanica su un albero rotante.

La turbina comprende, quindi, solitamente uno o più compressori o turbocompressori, al cui interno viene portata in pressione l'aria prelevata dall'esterno.

Vari iniettori alimentano il combustibile, che si mescola all'aria per formare una miscela di innescò aria-combustibile.

Il compressore assiale è pilotato da una turbina

propriamente detta o turboespansore, che eroga energia meccanica ad un utilizzatore trasformando l'entalpia dei gas combusti nella camera di combustione.

Il turboespansore, il turbocompressore, la camera di combustione (o riscaldatore), l'albero di uscita dell'energia meccanica, il sistema di regolazione e il sistema di avviamento costituiscono le parti essenziali di un impianto di turbina a gas.

Per quanto riguarda il funzionamento di una turbina a gas, è noto che il fluido penetra nel compressore attraverso una serie di condotti di ingresso.

In queste canalizzazioni, il gas presenta caratteristiche di bassa pressione e di bassa temperatura, mentre, nell'attraversamento del compressore, il gas viene compresso e la sua temperatura aumenta.

Esso penetra poi nella camera di combustione (o di riscaldamento), dove subisce un ulteriore rilevante aumento di temperatura.

Il calore necessario all'incremento di temperatura del gas è fornito dalla combustione del combustibile liquido introdotto nella camera di riscaldamento, mediante gli iniettori.

All'uscita della camera di combustione, il gas, ad alta pressione e ad alta temperatura, attraverso

appositi condotti, giunge alla turbina, ove cede parte dell'energia accumulata nel compressore e nella camera di riscaldamento (combustore) alla palettatura della turbina e di conseguenza all'albero e fluisce poi all'esterno tramite le canalizzazioni di scarico.

Poiché il lavoro ceduto dal gas alla turbina è maggiore di quello da esso assorbito nel compressore, rimane disponibile, sull'albero della macchina, una certa quantità di energia, che, depurata del lavoro assorbito dagli accessori e dalle resistenze passive degli organi meccanici in movimento, costituisce il lavoro utile dell'impianto.

Le turbine destinate alla produzione di potenza elevata sono generalmente realizzate pluristadio per ottimizzare il rendimento della trasformazione dell'energia ceduta dal gas in lavoro utile.

Ciascuno stadio del turbocompressore e del turbospansore è progettato per operare in certe condizioni di pressione, temperatura e velocità dei gas.

Da considerazioni termodinamiche è, inoltre, noto che, per ottenere il massimo rendimento da una determinata turbina a gas è necessario che la temperatura del gas sia la più elevata possibile.

Date le condizioni di pressione, temperatura, velocità degli organi in rotazione, si comprende come

le palettature risultino particolarmente sollecitate e quindi soggette a rapido decadimento per usura.

Tra i vari tipi di usura a cui le palettature vanno soggette si citano l'usura da erosione, in particolare a caldo, causata nel caso di turbine a gas perlopiù dall'impatto di particelle solide contenute nei fumi di combustione sulla superficie della pala.

Il fenomeno è complicato dal fatto che la resistenza meccanica di un materiale non ne garantisce la resistenza ad usura, ed è necessario un apposito studio delle sue caratteristiche per poter minimizzare gli effetti, inoltre le proprietà delle particelle erosive sono anch'esse importanti e divengono un parametro fondamentale nel controllo di questo tipo di usura.

A causa dell'aggressività dei gas, è facilmente prevedibile, inoltre, un attacco chimico dello strato superficiale delle palette che comporta la cosiddetta usura corrosiva, in particolare a caldo.

Nelle condizioni operative delle turbine a gas è inoltre inevitabile l'esistenza di usura ossidativa causata dalla presenza di ossigeno non consumato durante la combustione.

Il meccanismo dell'usura in situazioni operative quali quelle delle palettature delle turbine è comun-



que molto complesso e possono subentrare anche altre forme o meccanismi di usura, esempi tipici sono usura-fusione che si ottiene quando le forze e le velocità di contatto sono sufficientemente elevate da far fondere i primi piani superficiali del solido, e usura-diffusione ottenuta quando le temperature all'interfaccia sono elevate.

Per ovviare al rapido decadimento delle palettature meccaniche sottoposte alle suddette severe forme di usura e quindi per prolungarne la vita utile, sono stati dapprima proposti materiali ad elevata resistenza quali superleghe ad esempio a base di nichel-cromo e nichel-cobalto.

Tuttavia si è verificato che l'aumento delle temperature operative necessario per elevare potenza e rendimento della macchina, comportava un'ossidazione eccessiva nelle superleghe usate per le palettature della turbina e del compressore.

Tale inconveniente ha fatto nascere l'esigenza di provvedere dei rivestimenti protettivi specificamente studiati per tali superleghe e per resistere alle condizioni operative.

Senza entrare nel merito dei vari processi di rivestimento delle superleghe si cita solamente che essi possono essere divisi in due principali catego-

rie: quelli che implicano l'alterazione dello strato più esterno del substrato con il suo contatto e interazione con le specie chimiche selezionate (diffusion coating processes), e quelli che implicano la deposizione di specie metalliche protettive sulla superficie del substrato con l'adesione fornita da un più scarso ammontare di interdifussione di elementi (overlay coating processes).

Tali riporti di tipo metallico, che rivestono le pale delle turbine a gas esternamente ed internamente alla superficie alare metallici, sono generalmente costituiti da Platino-Alluminio-Nichel-Cobalto-Cromo-Ittrio o Cobalto-Cromo-Alluminio-Ittrio oppure Nichel-Cobalto-Cromo-Alluminio-Ittrio.

In linea generale per quanto riguarda l'evoluzione in esercizio di rivestimenti MeCrAlY dove Me sta per uno dei metalli citati quali Pt, Co ecc. applicati su superleghe a base di Ni, tra i meccanismi di danneggiamento uno dei principali è dovuto all'impoverimento di Al contenuto nella fase costituita da Ni, Co, Al distribuita nella matrice del rivestimento.

Per alimentare il processo di riformazione della scaglia protettiva di ossido Al_2O_3 , che nel corso dell'esercizio viene asportata per erosione o disso-

luzione acida, tale fase (Ni, Co, Al) presente nel rivestimento si disgrega rilasciando l'Al necessario.

Processi di diffusione dell'Al liberato si verificano quindi sia verso la superficie esterna sia verso il metallo base.

Il risultato è che, al procedere dell'esercizio, lo strato di rivestimento contenente la suddetta fase (Ni, Co, Al) si assottiglia progressivamente rimanendo confinato in una zona centrale del rivestimento stesso.

Oltre agli effetti di impoverimento di tale fase (Ni, Co, Al), fenomeni di corrosione - erosione possono portare ad una significativa riduzione dello spessore del rivestimento.

I due parametri impoverimento della fase e spessore residuo sono pertanto da considerare come i principali indicatori della vita residua dei rivestimenti MeCrAlY.

Si comprende, quindi, come l'aggressività dei fenomeni di corrosione ed ossidazione sulle parti calde di turbine a gas è tanto più rilevante quanto più la temperatura di esercizio viene innalzata al fine di ottenere un incremento della potenza e del rendimento della macchina.

Per questo motivo i rivestimenti per alta tempe-

ratura, che garantiscono la protezione delle pale dei primi stadi nei confronti di tali fenomeni, tendono ad assumere sempre più il ruolo di componenti essenziali.

Durante l'esercizio delle pale, date le severe condizioni operative, nemmeno tali riporti sono esenti da formazioni di cricche e danneggiamenti in genere e debbono pertanto essere frequentemente controllati e revisionati.

Tale attività di revisione delle pale si estende alle superfici sottostanti gli strati di riporto costituite dalla superlega base, pertanto, è necessario rimuovere gli strati di riporto per spessori variabili onde procedere al controllo del materiale base e ripristinare, in seguito, l'originale spessore mediante un nuovo strato di riporto sul materiale base.

La rimozione, denominata anche "strippaggio", dei riporti metallici è, comunque, richiesta ogni qualvolta si debba procedere ad attività di collaudo e ripristino di pale esercite nelle turbine a gas.

Tale processo può essere effettuato sia mediante mezzo chimico sia, almeno teoricamente, mediante mezzo meccanico.

La rimozione meccanica sicuramente non risulta comunque essere una tecnologia particolarmente affi-



dabile in quanto l'azione meccanica di rimozione, anche se eseguita con mezzi e metodi accurati, reca danno anche al materiale base, compromettendo la resistenza delle pale stesse ed inoltre non risulta essere applicabile per i riporti applicati all'interno delle cavità e dei fori di raffreddamento delle pale.

La rimozione chimica, risulta essere idonea per l'asportazione dei riporti interni ed esterni alle pale.

Il principale inconveniente delle sostanze chimiche utilizzate secondo tecnica nota per queste applicazioni è che esse risultano essere eccessivamente aggressive anche per i materiali base costituenti le pale stesse.

Poiché lo spessore dei riporti superficiali è di ridotta entità, da pochi micron ad un massimo di circa 2 decimi di millimetro, si verificano frequentemente casi in cui la lega base costituente le pale risulta essere, durante il processo di rimozione chimico, aggredita chimicamente dalle soluzioni acide utilizzate, con conseguenti danni irreparabili per le pale stesse.

Scopo principale della presente invenzione è, pertanto quello di ovviare ai succitati inconvenienti della tecnica nota provvedendo una composizione ac-

quosa in grado di asportare chimicamente i riporti metallici presenti sulle superfici alari delle pale di turbine in particolare turbine a gas senza causare danneggiamenti al materiale sottostante.

Rientra pure negli scopi della presente invenzione quello di fornire un uso della suddetta composizione acquosa per ottenere la rimozione di riporti metallici presenti sulle pale di turbine a gas.

Questi ed altri scopi, secondo l'invenzione, vengono raggiunti da una composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine, in particolare turbine a gas, e dal suo uso per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine, in particolare turbine a gas.

L'invenzione proposta utilizza una composizione acquosa selettiva comprendente almeno l'acido esafluorosilicico e l'acido fosforico per la rimozione dei riporti superficiali delle pale, sia interni sia esterni, senza danneggiare le leghe base costituenti le pale stesse anche se esposte a contatto moderatamente prolungato nel tempo con la soluzione chimica.

La composizione secondo l'invenzione è ottenuta mescolando almeno acido esafluorosilicico o fluosilicico (formula chimica H_2SiF_6) con acido fosforico

(formula chimica H_3PO_4) in percentuali di dosaggio tali da ottenere una composizione finale corrispondente a quella ottenibile mescolando una soluzione acquosa di acido esafluorosilicico intorno al 34% in ragione variabile da 46% a 86% in volume con una soluzione acquosa di acido fosforico intorno al 75% in ragione variabile da 19% a 49% in volume.

Nei casi in cui la pala presenti un riporto comprendente Nichel e/o un riporto particolarmente ossidato, per ottenere una rimozione chimica efficace e selettiva la composizione acquosa secondo l'invenzione comprende, inoltre, acido cloridrico fumante intorno al 37% in soluzione acquosa aggiunto in ragione variabile dallo 0% al 15% in volume.

La percentuale di soluzione di acido cloridrico è, quindi, da considerarsi in aggiunta al volume totale del bagno.

La notazione "intorno al 34%" riferita all'acido esafluorosilicico, "intorno al 75%" riferita all'acido fosforico ed "intorno al 37%" riferita all'acido cloridrico stanno ad indicare una certa variabilità nella composizione dei reagenti di partenza stimabile in circa 3-5% in peso della soluzione acquosa dei reagenti, pertanto, a titolo di esempio, la percentuale in peso effettiva dell'acido esafluorosi-

licico dal titolo dichiarato del 34% può essere compresa tra il 34% ed il 35% ed anche più ampiamente in funzione della reperibilità commerciale.

La stessa cosa si può dire per gli altri reagenti e per altri titoli di partenza, con la precisazione che per quanto concerne l'acido cloridrico il 37% rappresenta il limite superiore di concentrazione praticamente realizzabile.

Tali reagenti possono, inoltre, essere prodotti secondo differenti processi e comunque presentare differenti titoli, pertanto, sebbene l'invenzione sia stata realizzata con i reagenti nelle concentrazioni indicate, è possibile, senza che ciò esuli dal presente ambito, utilizzare, nella composizione secondo l'invenzione, maggiori percentuali di reagenti più diluiti e viceversa minori percentuali di reagenti più concentrati per ottenere una composizione acquosa avente le concentrazioni di reagenti summenzionate.

In altri termini, il titolo dei reagenti di partenza è variabile in funzione del processo produttivo di tali reagenti e può assumere concentrazioni anche molto differenti, si cita ad esempio l'acido esafluorosilicico che si può trovare in soluzione acquosa con titoli variabili dal 22% al 25% e ancora dal 34% al 35% e ancora dal 37% al 42% per citarne alcuni.



La composizione secondo l'invenzione viene, pertanto, anche opportunamente espressa in funzione delle quantità operative in cui viene utilizzata, tenendo conto che il cosiddetto "bagno" in cui immergere le pale da trattare, a titolo esemplificativo e non limitativo, può presentare un volume dell'ordine dei 1000 litri.

Per quanto detto, una composizione acquosa secondo l'invenzione comprende almeno acido esafluoro-silicico e acido fosforico nelle seguenti concentrazioni: acido esafluorosilicico da 156,4 g/l a 292,4 g/l; acido fosforico da 142,5 g/l a 367,5 g/l.

Nel caso si ritenga necessaria, come precedentemente detto, un'ulteriore aggiunta di acido cloridrico questa viene effettuata in concentrazione variabile sostanzialmente da 0 a 48,3 g/l nel caso esemplificativo di bagno di 1000 litri aggiungendo rispettivamente da 0 a 150 litri di soluzione di acido cloridrico fumante al 37%, alla composizione inizialmente ottenuta, ottenendo così un bagno finale dal volume sostanzialmente compreso tra 1000 e 1150 litri con le suddette concentrazioni espresse in base al volume complessivo del bagno.

La composizione ottenuta viene usata per la rimozione di riporti metallici su pale di turbine a gas

riscaldata a temperature comprese tra i 60°C ed i 90°C per tempi operativi variabili tra le 4 e le 15 ore.

Il procedimento di preparazione della composizione acquosa secondo l'invenzione prevede almeno una prima fase di miscelazione di acido esafluorosilicico o fluosilicico (formula chimica H_2SiF_6) con acido fosforico (formula chimica H_3PO_4).

Tale procedimento di preparazione della composizione secondo l'invenzione può essere integrato con una ulteriore fase di miscelazione di acido cloridrico fumante intorno al 37% in soluzione acquosa in ragione variabile da 0% a 15%.

La presente composizione viene preferibilmente utilizzata per la rimozione di strati di riporto metallici su pale di turbine a gas, detto uso viene descritto nel seguente esempio con riferimento alla figura riportata in allegato illustrante i risultati di una prova di rimozione dello strato di riporto di una pala di turbina a gas.

In particolare, l'allegata figura mostra lo spessore rimosso di un riporto di Nichel-Cobalto-Cromo-Alluminio-Ittrio su una pala di turbina a gas in funzione del tempo, utilizzando la composizione acquosa secondo l'invenzione.

Esempio

Un riporto di Nichel-Cobalto-Cromo-Alluminio-Ittrio su una pala di turbina è stato trattato con una composizione acquosa ottenuta mescolando acido esafluorosilicico in soluzione acquosa al 34% con acido fosforico in soluzione acquosa al 75% in percentuali di dosaggio come precedentemente menzionato.

La composizione acquosa finale così ottenuta, scaldata alla temperatura di 60°C è stata tenuta a contatto dello strato di riporto mediante immersione della pala di turbina a gas per un tempo di 15 ore ottenendosi l'asportazione dello strato di riporto, espressa in funzione del tempo d'immersione ed illustrata dall'andamento della curva riportata in figura.

Tale asportazione varia da un valore di 42 micron (μm) dopo 4 ore di immersione della pala entro la composizione ad un valore di 153 micron (μm) dopo 15 ore di trattamento.

Dall'esame micrografico eseguito dopo il trattamento, non sono risultati danni visibili dello strato di lega base costituente la pala.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine comprendente almeno l'acido esafluorosilicico e l'acido fosforico la cui composizione finale corrisponde a quella ottenibile mescolando una soluzione acquosa di acido esafluorosilicico intorno al 34% in ragione variabile da 46% a 86% in volume con una soluzione acquosa di acido fosforico intorno al 75% in ragione variabile da 19% a 49% in volume.
2. Composizione acquosa secondo la rivendicazione 1, in cui detta composizione acquosa comprende ulteriormente acido cloridrico in soluzione acquosa intorno al 37% aggiunto in ragione variabile sostanzialmente dallo 0% al 15% del volume del bagno ottenuto.
3. Composizione acquosa per la rimozione chimica di riporti metallici presenti sulle pale di turbine comprendente almeno l'acido esafluorosilicico e l'acido fosforico nelle seguenti concentrazioni: acido esafluorosilicico da 156,4 g/l a 292,4 ed acido fosforico da 142,5 g/l a 367,5 g/l.
4. Composizione acquosa secondo la rivendicazione 3, in cui detta composizione acquosa comprende ulteriormente acido cloridrico in concentrazione variabi-



le sostanzialmente da 0 a 48,3 g/l.

5. Uso della composizione acquosa secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti per la rimozione di riporti metallici su pale di turbine a gas.

6. Uso della composizione acquosa secondo la rivendicazione 2 o 4 per la rimozione di riporti metallici comprendenti nichel e/o di riporti metallici ossidati su pale di turbine a gas.

7. Uso della composizione acquosa secondo la rivendicazione 5 o 6, in cui detta composizione è impiegata ad una temperatura compresa tra 60°C e 90°C.

8. Uso della composizione acquosa secondo la rivendicazione 5 o 6, in cui detta composizione è impiegata per un tempo compreso tra 4 ore e 15 ore.

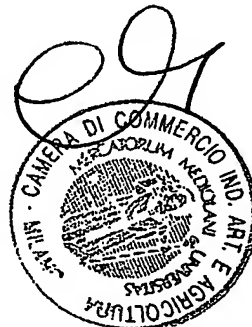
Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

/TIB

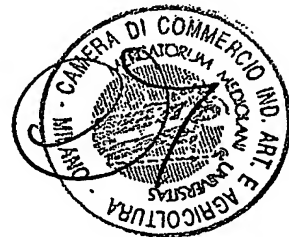
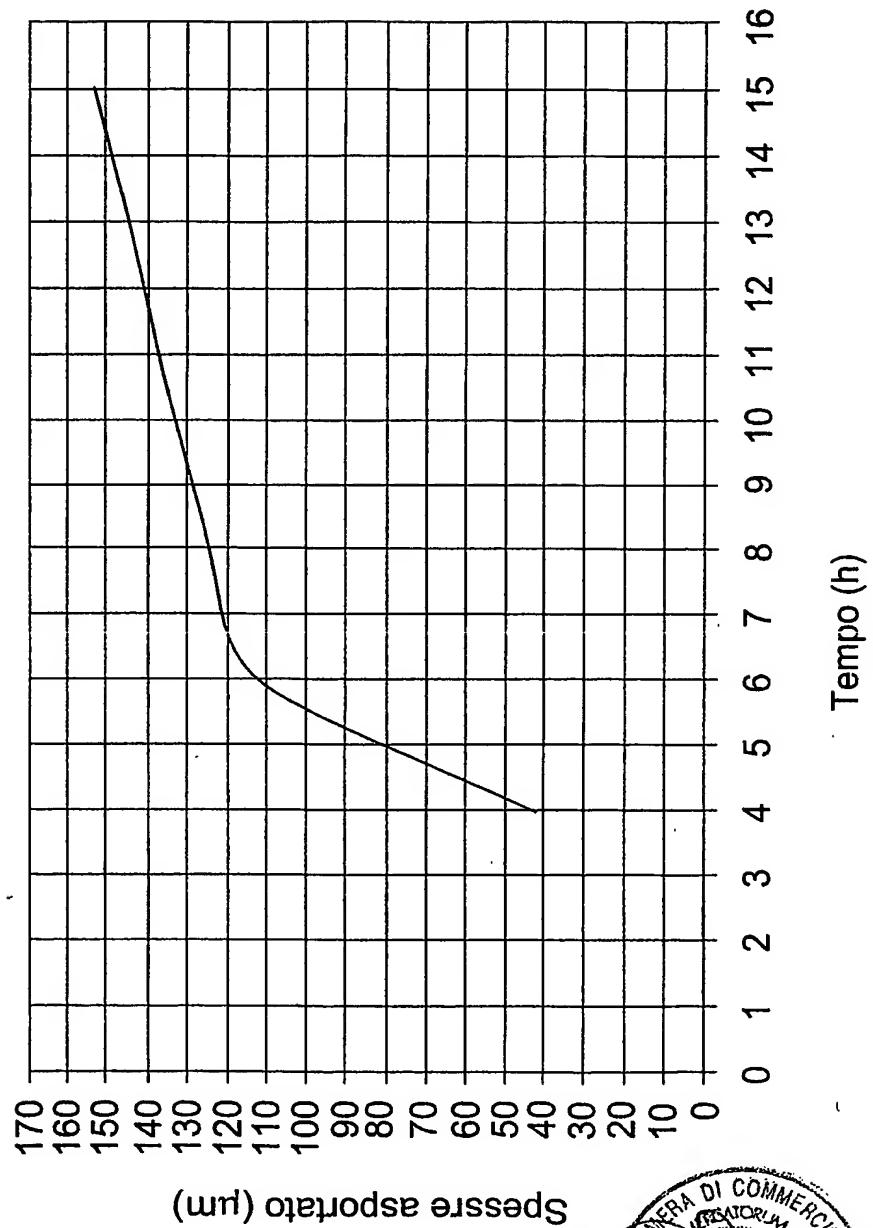
I MACCHINARI.
(firma)



(per sé e per gli altri)



MI 2002 A 0 0 2 0 9 0



1 MANDATARI
(firma)

[Handwritten signature]

(per sé e per gli altri)